

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-169275
 (43)Date of publication of application : 14.06.2002

(51)Int.Cl. G03F 7/004
 C08K 5/55
 C08L101/00
 G03F 7/039
 // C07F 5/02

(21)Application number : 2000-368564
 (22)Date of filing : 04.12.2000

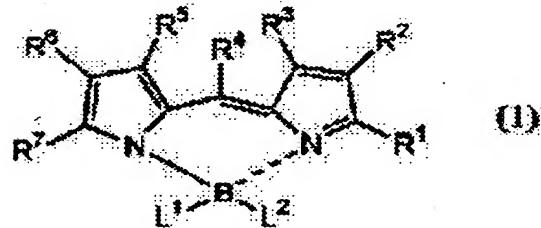
(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC
 (72)Inventor : NAKAGAWA SHINICHI
 TSUKAHARA TAKASHI
 NISHIMOTO TAIZO
 INOUE SHINOBU
 OGISO AKIRA
 MISAWA TSUTAYOSHI

(54) PHOTOACID PRODUCING AGENT AND VISIBLE RAY PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a visible ray photosensitive resin composition having sufficient sensitivity in the visible ray region, especially for the second harmonic waves of a He-Cd laser, Ar laser and YAG laser and having superior storage stability.

SOLUTION: In the visible ray photosensitive resin composition containing a visible ray photosensitive resin and a photoacid producing agent, the composition contains a dipyrromethene compound expressed by general formula (1) as the photoacid producing agent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-169275

(P2002-169275A)

(43)公開日 平成14年6月14日 (2002.6.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
G 03 F 7/004	5 0 3	G 03 F 7/004	5 0 3 A 2 H 0 2 5
C 08 K 5/55		C 08 K 5/55	4 H 0 4 8
C 08 L 101/00		C 08 L 101/00	4 J 0 0 2
G 03 F 7/039	6 0 1	G 03 F 7/039	6 0 1
// C 07 F 5/02		C 07 F 5/02	D

審査請求 未請求 請求項の数8 O.L (全23頁)

(21)出願番号 特願2000-368564(P2000-368564)

(22)出願日 平成12年12月4日 (2000.12.4)

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 中川 真一

千葉県袖ヶ浦市長浦580番32 三井化学株
式会社内

(72)発明者 塚原 宇

千葉県袖ヶ浦市長浦580番32 三井化学株
式会社内

(72)発明者 西本 泰三

千葉県袖ヶ浦市長浦580番32 三井化学株
式会社内

最終頁に続く

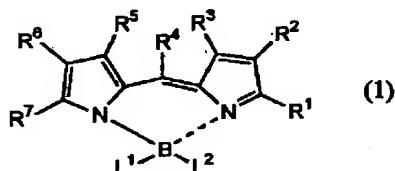
(54)【発明の名称】光酸発生剤及びそれを用いた可視光感光性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】可視光領域、特に、He-Cdレーザー、アルゴンレーザー及びYAGレーザーの第二高調波に十分な感度を有し、かつ、保存安定性に優れた可視光感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】可視光感光性樹脂及び光酸発生剤を含有してなる可視光感光性樹脂組成物において、光酸発生剤として一般式(1)で表されるジピロメテン化合物を含有することを特徴とする可視光感光性樹脂組成物。

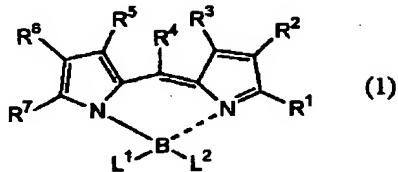
【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1) (化1)

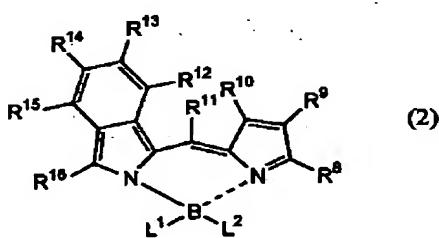
【化1】



〔式中、R¹～R⁷の少なくとも一つはハロゲン原子であり、その他は、各々独立に、水素原子、ニトロ基、シアノ基、カルバモイル基、置換または未置換のアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルケニルオキシ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基、アルケニルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、ヘテロアリール基、アシルアミノ基を表し、L¹、L²はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基を表し、R¹～R³及び／又はR⁵～R⁷において隣接する基同士は互いに結合して、置換または未置換の環を形成してもよい。〕で表されるジピロメテン化合物を少なくとも一種用いることを特徴とする光酸発生剤。

【請求項2】 一般式(2) (化2)

【化2】



〔式中、R⁸～R¹⁶の少なくとも一つはハロゲン原子であり、その他は、各々独立に、水素原子、ニトロ基、シアノ基、カルバモイル基、置換または未置換のアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルケニルオキシ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基、アルケニルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、ヘテロアリール基、アシルアミノ基を表し、L¹、L²は式(1)におけるL¹、L²と同一の基を表し、R⁸～R¹⁰において隣接する基同士は互いに結合して、置換または未置換の環を形成してもよい。〕で表されるジピロメテン化合物を少なくとも一種用いることを特徴とする光酸発生剤。

【請求項3】 可視光感光性樹脂が、光酸発生剤成分を含む樹脂又はそれらの混合物であって、光酸発生剤として請求項1又は2のいずれかに記載の光酸発生剤を含有

することを特徴とする可視光感光性樹脂組成物。

【請求項4】 500～620nmの範囲から選ばれた最大波長を有する比視感度の大きい安全光の照射環境下で使用する可視光感光性樹脂組成物であり、該組成物から形成される未感光被膜の吸光度が、上記安全光の最大波長の範囲から選ばれた最大波長の±30nmの範囲において0.5以下であることを特徴とする請求項3記載の可視光感光性樹脂組成物。

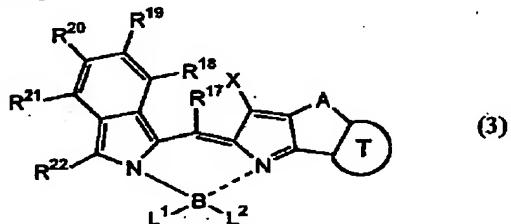
【請求項5】 安全光がナトリウムを主成分とする放電ランプ(光波長が589nmのD線を主体とするもの)によるものであることを特徴とする請求項4記載の可視光感光性樹脂組成物。

【請求項6】 請求項3～5のいずれかに記載の可視光感光性樹脂組成物と溶剤を含有してなる可視光感光性材料用組成物。

【請求項7】 請求項3～5のいずれかに記載の可視光感光性樹脂組成物を基材上に含有してなる可視光感光性レジスト材料。

【請求項8】 下記式(3)(化3)で表されるジピロメテンホウ素錯体化合物。

【化3】



〔式中、Aは隣接する炭素原子と結合して、飽和環を形成する残基を表し、R¹⁷～R²²は、各々独立に、水素原子、ニトロ基、シアノ基、カルバモイル基、置換または未置換のアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルケニルオキシ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基、アルケニルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、ヘテロアリール基、アシルアミノ基を表し、Xはハロゲン原子を表し、Tは置換または未置換のアリール基またはヘテロアリール基を表し、L¹、L²は式(1)におけるL¹、L²と同一の基を表す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特異な構造を有するジピロメテン化合物を光酸発生剤として含有し、可視光領域の光線に対し高い感度を示す可視光感光性樹脂組成物及びその用途に係わる。

【0002】

【従来の技術】近年、高出力レーザー技術の進歩と、それに対応した感光材料の開発が進んでいるが、その際レーザーの維持管理に関するコストパフォーマンスの向上

が求められている。このため、加工寸法の微細化に対応する高解像性とともに、高感度化への要求も高く、高感度なフォトレジストとして、感光剤である光酸発生剤を利用する化学增幅型レジストが良く知られている。化学增幅型レジストは、光照射により含有成分である光酸発生剤から酸が発生し、露光後の加熱処理においてレジストのベース樹脂等に対して酸触媒反応が起きることを特徴としている。このようにして光反応効率（一光子あたりの反応回数）が1未満の従来のレジストに比べて飛躍的な高感度を達成している。

【0003】電子デバイスの回路形成や印刷分野における製版においては、ポジ型感光性樹脂組成物が使用されている。これらの用途に利用される感光性樹脂組成物は、アルカリ性の溶液に可溶化するポリマー中の官能基を酸分解性基で保護した樹脂と、光照射により酸を発生する化合物を必須成分とする組成物であり、露光した部分はアルカリ性の溶液に溶解するが、未露光部分は溶解せず樹脂のまま存在し、基板や平版の上にパターンが形成される。

【0004】従来はフィルム原稿等を用いた紫外線露光により像を形成させる記録方法が使用されており、その用途に用いられる樹脂組成物として、例えば公知化合物であるフェノール樹脂とo-キノンジアシドとからなる組成物などが挙げられる。現在では、電子機器の発達により、コンピューターによって電子編集された原稿を、フィルムを使用せずに高出力レーザーで直接描画、記録する方法が検討されている。この方法は、レーザーによる直接書き込みにより、記録、画像形成工程が、大幅に簡略化できるという利点を持つ。

【0005】一般的に使用されている高出力で安定なレーザー光源は、可視領域にその出力波長を有するものが多い。具体的には、波長488nmおよび514.5nmに安定な発振線を持つアルゴンレーザー、あるいは第二高調波として532nmに輝線を持つYAGレーザー、430nmに発振線を持つHe-Cdレーザー等が汎用されており、また、最近では波長405nmに発振線を有する青紫色レーザーが開発されているが、これまでの樹脂組成物では感度波長域が紫外線領域のため、これらの可視光レーザーに対しては十分な感度が得られない。

【0006】アルゴンレーザー光源に対して感度を有するポジ型樹脂組成物として、例えば特開平2-161445、特開平3-75633に、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)誘導体と酸発生剤として鉄アレーン錯体を含有する樹脂組成物について公開されている。また、活性光線の照射により酸を発生する化合物を含有する感光性樹脂組成物に可視領域に感光性を有する化合物を添加した組成物を使用したものとしては、特開平3-200257、特開平4-153655、特開平5-40342、特開平8-240908、特開平9-24423

3、特開平11-202483等が挙げられる。

【0007】上記特開平2-161445では、鉄アレーン錯体の吸収波長域が300nm～560nmに限定されており、それ以外の可視光源では利用できず、特開平3-75633では、300nm～500nmと更に限定されており、YAGレーザーの第二高調波でも利用できない。また、上記特開平3-200257、特開平4-153655、特開平5-40342では、可視光を照射しても、紫外線吸収型の酸発生剤であるため、酸が発生せず、可視光対応の増感剤の添加を必要とするという問題点がある。

【0008】さらに上記特開平8-240908、特開平9-244233、特開平11-202483では、画像パターンを得るために、可視光レーザー光源と、他の光源を順次照射する2段階露光をする必要があり、問題点があった。加えて、イオン系の光酸発生剤は総じて非極性の溶媒に対する溶解性が乏しく、改善する余地も残っていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アルゴンレーザーの波長488nmまたは514.5nmの発振線、YAGレーザーの第二高調波である532nm等の可視光領域の長波長のレーザー光、あるいはHe-Cdレーザーの波長430nmの発振線、青紫色レーザーの波長405nmの発振線等の各種の可視光領域の高出力レーザー光に対して、高感度かつ、保存安定性に優れる光酸発生剤、ならびに該光酸発生剤を含有する可視光感光性樹脂組成物を提供するものである。

【0010】

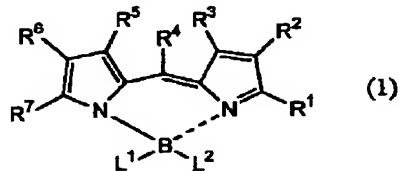
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特異な構造を有するジピロメテン化合物を用いた光酸発生剤、ならびに該化合物を光酸発生剤として含有する可視光感光性樹脂組成物が、従来からの問題点を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明は、

①一般式(1)(化4)

【0012】

【化4】



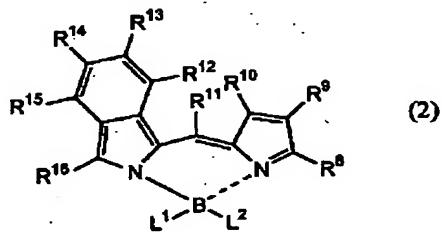
【0013】〔式中、R¹～R⁷の少なくとも一つはハロゲン原子であり、その他は、各々独立に、水素原子、二トロ基、シアノ基、カルバモイル基、置換または未置換のアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキ

シ基、アルケニルオキシ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基、アルケニルチオ基、アシリ基、アシリオキシ基、ヘテロアリール基、アシリアミノ基を表し、L¹、L²はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基を表し、R¹～R³及び／又はR⁵～R⁷において隣接する基同士は互いに結合して置換または未置換の環を形成してもよい。]で表されるジピロメテン化合物を少なくとも一種用いることを特徴とする光酸発生剤。

②一般式(2) (化5)

【0014】

【化5】



【0015】 [式中、R⁸～R¹⁶の少なくとも一つはハロゲン原子であり、その他は、各々独立に、水素原子、二トロ基、シアノ基、カルバモイル基、置換または未置換のアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルケニルオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシリ基、アシリオキシ基、ヘテロアリール基、アシリアミノ基を表し、L¹、L²は式(1)におけるL¹、L²と同一の基を表し、R⁷～R⁹において隣接する基同士は互いに結合して置換または未置換の環を形成してもよい。]で表されるジピロメテン化合物を少なくとも一種用いることを特徴とする光酸発生剤。

③可視光感光性樹脂が、光酸発生剤成分を含む樹脂又はそれらの混合物であって、光酸発生剤として請求項1又は2のいずれかに記載の光酸発生剤を含有することを特徴とする可視光感光性樹脂組成物。

④500～620nmの範囲から選ばれた最大波長を有する比視感度の大きい安全光の照射環境下で使用する可視光感光性樹脂組成物であり、該組成物から形成される未感光被膜の吸光度が上記安全光の最大波長の範囲から選ばれた最大波長の±30nmの範囲において0.5以下であることを特徴とする請求項3記載の可視光感光性樹脂組成物。

⑤安全光がナトリウムを主成分とする放電ランプ(光波長が589nmのD線を主体とするもの)によるものであることを特徴とする請求項4記載の可視光感光性樹脂組成物。

⑥請求項3～5のいずれかに記載の可視光感光性樹脂組

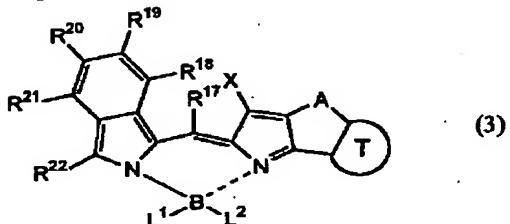
成物と溶剤を含有してなる可視光感光性材料用組成物。

⑦請求項3～5のいずれかに記載の可視光感光性樹脂組成物を基材上に含有してなる可視光感光性レジスト材料。

⑧下記式(3) (化6)で表されるジピロメテンホウ素錯体化合物。

【0016】

【化6】



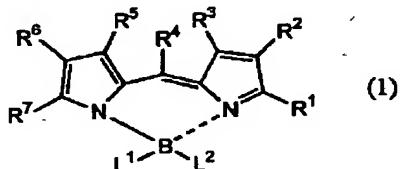
【0017】 [式中、Aは隣接する炭素原子と結合して、飽和環を形成する残基を表し、R¹⁷～R²²は、各々独立に、水素原子、二トロ基、シアノ基、カルバモイル基、置換または未置換のアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルケニルオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシリ基、アシリオキシ基、ヘテロアリール基、アシリアミノ基を表し、Xはハロゲン原子を表し、Tはアリール基またはヘテロアリール基を表し、L¹、L²は式(1)におけるL¹、L²と同一の基を表す。]

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。一般式(1) (化7)で表されるジピロメテン化合物の光酸発生剤は、400～700nmの可視光領域の光に、特に、400～600nmの光の照射により、ルイス酸またはブレンステッド酸を発生する化合物である。

【0019】

【化7】



【0020】 [式中、R¹～R⁷の少なくとも一つはハロゲン原子であり、その他は、各々独立に、水素原子、二トロ基、シアノ基、カルバモイル基、置換または未置換のアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルケニルオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシリ基、アシリオキシ基、ヘテロアリール基、アシリアミノ基を表し、L¹、L²はそれぞれ独立にハロゲン原子、ア

ルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基を表し、R₁～R₃及び／又はR₅～R₇において隣接する基同士は互いに結合して置換または未置換の環を形成してよい。]で表される。

【0021】本発明記載の一般式(1)で表される化合物において、式中R1～R7は、まずフッ素、塩素、臭素、沃素等のハロゲン原子が挙げられる。その他の具体的な置換基として水素原子；ニトロ基；シアノ基；カルバモイル基；メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、iso-ペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルブチル基、neo-ペンチル基、1,2-ジメチルプロピル基、1,1-ジメチルプロピル基、cyclo-ペンチル基、n-ヘキシル基、4-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1-メチルペンチル基、3,3-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、1,2-ジメチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基、3-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-エチルブチル基、1,2-トリメチルブチル基、1,1,2-トリメチルブチル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、cyclo-ヘキシル基、n-ヘプチル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、2,4-ジメチルペンチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、2,5-ジメチルヘキシル基、2,5,5-トリメチルペンチル基、2,4-ジメチルヘキシル基、2,2,4-トリメチルペンチル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、4-エチルオクチル基、4-エチル-4,5-ジメチルヘキシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、1,3,5,7-テトラエチルオクチル基、4-ブチルオクチル基、6,6-ジエチルオクチル基、n-トリデシル基、6-メチル-4-ブチルオクチル基、n-テトラデシル基、n-ペントデシル基、3,5-ジメチルヘプチル基、2,6-ジメチルヘプチル基、2,4-ジメチルヘプチル基、2,2,5,5-テトラメチルヘキシル基、1-cyclo-ペンチル-2,2-ジメチルプロピル基、1-cyclo-ヘキシル-2,2-ジメチルプロピル基等の置換または未置換のアルキル基、好ましくは炭素数20以下、より好ましくは炭素数15以下の置換または未置換のアルキル基；

【0022】ベンジル基、ニトロベンジル基、シアノベンジル基、ヒドロキシベンジル基、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、トリメチルベンジル基、ジクロロベンジル基、メトキシベンジル基、エトキシベンジル基、トリフルオロメチルベンジル基、ナフチルメチル基、ニトロナフチルメチル基、シアノナフチルメチル基、ヒドロキシナフチルメチル基、メチルナフチルメチル基、トリフルオロメチルナフチルメチル基等の置換または未置換のアラルキル基、好ましくは炭素数20以下、より好ましくは炭素数15以下の置換または未置換

のアラルキル基;

【0023】フェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、ジエチルフェニル基、トリエチルフェニル基、n-プロピルフェニル基、ジ(n-プロピル)フェニル基、トリ(n-プロピル)フェニル基、iso-プロピルフェニル基、ジ(iso-プロピル)フェニル基、トリ(iso-プロピル)フェニル基、n-ブチルフェニル基、ジ(n-ブチル)フェニル基、トリ(n-ブチル)フェニル基、iso-ブチルフェニル基、ジ(iso-ブチル)フェニル基、トリ(iso-ブチル)フェニル基、sec-ブチルフェニル基、ジ(sec-ブチル)フェニル基、トリ(sec-ブチル)フェニル基、t-ブチルフェニル基、ジ(t-ブチル)フェニル基、トリ(t-ブチル)フェニル基、ジメチル-t-ブチルフェニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、ヨードフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、N,N-ジメチルアミノフェニル基、ナフチル基、ニトロナフチル基、シアノナフチル基、ヒドロキシナフチル基、メチルナフチル基、フルオロナフチル基、クロロナフチル基、プロモナフチル基、ヨードナフチル基、メトキシナフチル基、トリフルオロメチルナフチル基、N,N-ジメチルアミノナフチル基等の置換または未置換のアリール基、好ましくは炭素数20以下、より好ましくは炭素数15以下の置換または未置換のアリール基；

【0024】ビニル基、プロペニル基、1-ブテニル基、iso-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、2-メチル-1-ブテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、2,2-ジシアノビニル基、2-シアノ-2-メチルカルボキシリビニル基、2-シアノ-2-メチルスルホンビニル基、2-フェニル-1-ブテニル基等の置換または未置換のアルケニル基、好ましくは炭素数20以下、より好ましくは炭素数15以下の置換または未置換のアルケニル基；

【0025】メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、iso-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペントキシ基、iso-ペントキシ基、neo-ペントキシ基、n-ヘキシリオキシ基、n-ドデシリオキシ基等の置換または未置換のアルコキシ基、好ましくは炭素数20以下、より好ましくは炭素数15以下の置換または未置換のアルコキシ基；

【0026】ベンジルオキシ基、ニトロベンジルオキシ基、シアノベンジルオキシ基、ヒドロキシベンジルオキシ基、メチルベンジルオキシ基、トリメチルベンジルオキシ基、ジクロロベンジルオキシ基、メトキシベンジルオキシ基、エトキシベンジルオキシ基、トリフルオロメチルベンジルオキシ基、ナフチルメチルオキシ基、ニトロナフチルメチルオキシ基、シアノナフチルメチルオキシ基、ヒドロキシナフチルメチルオキシ基、メチルナフ

チルメトキシ基、トリフルオロメチルナフチルメトキシ基等の置換または未置換のアラルキルオキシ基、好ましくは炭素数20以下、より好ましくは炭素数15以下の置換または未置換のアラルキルオキシ基；

【0027】フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-t-ブチルフェノキシ基、2-メトキシフェノキシ基、4-iso-プロピルフェノキシ基等の置換または未置換のアリールオキシ基、好ましくは炭素数20以下、より好ましくは炭素数15以下の置換または未置換のアリールオキシ基；

【0028】ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、1-ブチニルオキシ基、iso-ブチニルオキシ基、1-ペンテニルオキシ基、2-ペンテニルオキシ基、2-メチル-1-ブチニルオキシ基、3-メチル-1-ブチニルオキシ基、2-メチル-2-ブチニルオキシ基、2,2-ジシアノビニルオキシ基、2-シアノ-2-メチルカルボキシリビニルチオ基、2-シアノ-2-メチルスルホンビニルチオ基、2-フェニル-1-ブチニルチオ基等の置換または未置換のアシル基、好ましくは炭素数20以下、より好ましくは炭素数15以下の置換または未置換のアシル基；

【0029】メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、iso-プロピルチオ基、n-ブチルチオ基、iso-ブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基、n-ペンチルチオ基、iso-ペンチルチオ基、2-メチルブチルチオ基、1-メチルブチルチオ基、neo-ペンチルチオ基、1,2-ジメチルブチルチオ基、1,1-ジメチルブチルチオ基等の置換または未置換のアルキルチオ基、好ましくは炭素数20以下、より好ましくは炭素数15以下の置換または未置換のアルキルチオ基；

【0030】ベンジルチオ基、ニトロベンジルチオ基、シアノベンジルチオ基、ヒドロキシベンジルチオ基、メチルベンジルチオ基、トリメチルベンジルチオ基、ジクロロベンジルチオ基、メトキシベンジルチオ基、エトキシベンジルチオ基、トリフルオロメチルベンジルチオ基、ナフチルメチルチオ基、ニトロナフチルメチルチオ基、シアノナフチルメチルチオ基、ヒドロキシナフチルメチルチオ基、メチルナフチルメチルチオ基、トリフルオロメチルナフチルメチルチオ基等の置換または未置換のアラルキルチオ基、好ましくは炭素数20以下、より好ましくは炭素数15以下の置換または未置換のアラルキルチオ基；

【0031】フェニルチオ基、4-メチルフェニルチオ基、2-メトキシフェニルチオ基、4-t-ブチルフェニルチオ基等の置換または未置換のアリールチオ基、好ましくは炭素数20以下、より好ましくは炭素数15以下の置換または未置換のアリールチオ基；

【0032】ビニルチオ基、プロペニルチオ基、1-ブチニルチオ基、iso-ブチニルチオ基、1-ペンテニルチオ基、2-ペンテニルチオ基、2-メチル-1-ブチニルチオ基、3-メチル-1-ブチニルチオ基、2-メチル-2-ブチニル

チオ基、2,2-ジシアノビニルチオ基、2-シアノ-2-メチルカルボキシリビニルチオ基、2-シアノ-2-メチルスルホンビニルチオ基、2-フェニル-1-ブチニルチオ基等の置換または未置換のアシル基、好ましくは炭素数20以下、より好ましくは炭素数15以下の置換または未置換のアシル基；

【0033】ホルミル基、アセチル基、エチルカルボニル基、n-プロピルカルボニル基、iso-プロピルカルボニル基、n-ブチルカルボニル基、iso-ブチルカルボニル基、sec-ブチルカルボニル基、t-ブチルカルボニル基、n-ペンチルカルボニル基、iso-ペンチルカルボニル基、2-メチルブチルカルボニル基、ニトロベンジルカルボニル基等の置換または未置換のアシル基、好ましくは炭素数20以下、より好ましくは炭素数15以下の置換または未置換のアシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロピルオキシカルボニル基、2,4-ジメチルブチルオキシカルボニル基等の置換または未置換のアシルオキシ基、好ましくは炭素数20以下、より好ましくは炭素数15以下の置換または未置換のアシルオキシ基；

【0034】ピロリル基、チエニル基、フラニル基、オキサゾイル基、イソオキサゾイル基、オキサジアゾイル基、イミダゾイル基、ベンゾオキサゾイル基、ベンゾチアゾイル基、ベンゾイミダゾイル基、ベンゾフラニル基、インドイル基、イソインドイル基等の置換または未置換のヘテロアリール基、好ましくは炭素数20以下、より好ましくは炭素数15以下の置換または未置換のヘテロアリール基；アセチルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ブチルカルボニルアミノ基等の置換または未置換のアシルアミノ基、好ましくは炭素数20以下、より好ましくは炭素数15以下の置換または未置換のアシルアミノ基；等が挙げられる。

【0035】式中L¹、L²の具体例としては、フッ素、塩素、臭素、沃素等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、iso-ペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルブチル基、neo-ペンチル基、1,2-ジメチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基、cyclo-ペンチル基、n-ヘキシル基、4-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1-メチルペンチル基、3,3-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、1,2-ジメチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基、3-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-エチルブチル基、1,2,2-トリメチルブチル基、1,1,2-トリメチルブチル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、cyclo-ヘキシル基、n-ヘプチル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、2,4-ジメチルペンチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、2,5-ジメチルヘキシル基、2,

5,5-トリメチルペンチル基、2,4-ジメチルヘキシル基、2,2,4-トリメチルペンチル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、4-エチルオクチル基、4-エチル-4,5-ジメチルヘキシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、1,3,5,7-テトラエチルオクチル基、4-ブチルオクチル基、6,6-ジエチルオクチル基、n-トリデシル基、6-メチル-4-ブチルオクチル基、n-テトラデシル基、n-ペントデシル基、3,5-ジメチルヘプチル基、2,6-ジメチルヘプチル基、2,4-ジメチルヘプチル基、2,2,5,5-テトラメチルヘキシル基、1-cyclo-ペンチル-2,2-ジメチルプロピル基、1-cyclo-ヘキシル-2,2-ジメチルプロピル基等の置換または未置換のアルキル基、好ましくは炭素数20以下、より好ましくは炭素数15以下の置換または未置換のアルキル基；

【0036】フェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、ジエチルフェニル基、トリエチルフェニル基、n-ブロピルフェニル基、ジ(n-ブロピル)フェニル基、トリ(n-ブロピル)フェニル基、iso-ブロピルフェニル基、ジ(iso-ブロピル)フェニル基、トリ(iso-ブロピル)フェニル基、n-ブチルフェニル基、ジ(n-ブチル)フェニル基、トリ(n-ブチル)フェニル基、iso-ブチルフェニル基、ジ(iso-ブチル)フェニル基、トリ(iso-ブチル)フェニル基、sec-ブチルフェニル基、ジ(sec-ブチル)フェニル基、トリ(sec-ブチル)フェニル基、t-ブチルフェニル基、ジ(t-ブチル)フェニル基、トリ(t-ブチル)フェニル基、ジメチル-t-ブチルフェニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、ヨードフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、N,N-ジメチルアミノフェニル基、ナフチル基、ニトロナフチル基、シアノナフチル基、ヒドロキシナフチル基、メチルナフチル基、フルオロナフチル基、クロロナフチル基、ブロモナフチル基、ヨードナフチル基、メトキシナフチル基、トリフルオロメチルナフチル基、N,N-ジメチルアミノナフチル基等の置換または未置換のアリール基、好ましくは炭素数20以下、より好ましくは炭素数15以下の置換または未置換のアリール基；

【0037】ベンジル基、ニトロベンジル基、シアノベンジル基、ヒドロキシベンジル基、メチルベンジル基、トリフルオロメチルベンジル基、ナフチルメチル基、ニトロナフチルメチル基、シアノナフチルメチル基、ヒドロキシナフチルメチル基、メチルナフチルメチル基、トリフルオロメチルナフチルメチル基、フルオレン-9-イルエチル基などの置換または未置換のアラルキル基、好ましくは炭素数20以下、より好ましくは炭素数15以下の置換または未置換のアラルキル基；

【0038】メトキシ基、エトキシ基、n-ブロボキシ基、iso-ブロボキシ基、n-ブトキシ基、iso-ブトキシ

基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペントキシ基、iso-ペントキシ基、neo-ペントキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ドデシルオキシ基等の置換または未置換のアルコキシ基、好ましくは炭素数20以下、より好ましくは炭素数15以下の置換または未置換のアルコキシ基；

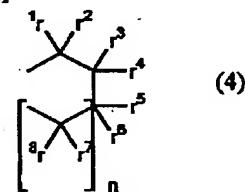
【0039】ベンジルオキシ基、ニトロベンジルオキシ基、シアノベンジルオキシ基、ヒドロキシベンジルオキシ基、メチルベンジルオキシ基、トリメチルベンジルオキシ基、ジクロロベンジルオキシ基、メトキシベンジルオキシ基、エトキシベンジルオキシ基、トリフルオロメチルベンジルオキシ基、ナフチルメチルオキシ基、ニトロナフチルメチルオキシ基、シアノナフチルメチルオキシ基、ヒドロキシナフチルメチルオキシ基、メチルナフチルメトキシ基、トリフルオロメチルナフチルメトキシ基等の置換または未置換のアラルキルオキシ基、好ましくは炭素数20以下、より好ましくは炭素数15以下の置換または未置換のアラルキルオキシ基；

【0040】フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-t-ブチルフェノキシ基、2-メトキシフェノキシ基、4-iso-ブロピルフェノキシ基等の置換または未置換のアリールオキシ基、好ましくは炭素数20以下、より好ましくは炭素数15以下の置換または未置換のアリールオキシ基；等が挙げられる。

【0041】式中R¹～R³及び/又はR⁵～R⁷において、隣接する基同士が結合して形成した置換または未置換の環の例としては、まず下の一般式(4)(化8)で表される飽和脂肪族環、(5)(化9)、(6)(化10)で表される不飽和脂肪族環などの脂肪族環化合物が挙げられる。

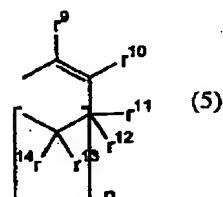
【0042】

【化8】



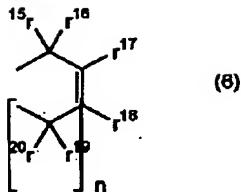
【0043】

【化9】



【0044】

【化10】

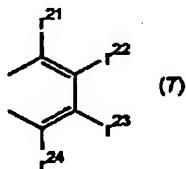


【0045】〔式(4)～(6)においてr^{1～r}²⁰は水素、アルキル基、アルコキシ基、またはアリール基を表し、nは0または1を表す。〕

【0046】これらの脂肪族環のうち好ましくは、-C H₂CH₂CH₂-、-CH=CHCH₂CH₂-、-CH₂CH=CHCH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-C H₂C(CH₃)₂CH₂-、-CH₂C(CH₃)₂CH₂-等が挙げられる。また、下記一般式(7)(化11)で表される芳香族環も挙げられる。

【0047】

【化11】



【0048】〔式(7)においてr^{21～r}²⁴は水素、炭素数1～10までのアルキル基、アルコキシ基、またはアリール基を表し、nは0または1を表す。〕

【0049】これらの芳香族環のうち好ましくは、-C H=CH-CH=CH-、-CH=CH-C(CH₃)=CH-、-CH=CH-C(CH₂CH₃)=CH-、-CH=CH-C(CH₃)₂=CH-、-CH=CH-C(OCH₃)=CH-等が挙げられる。

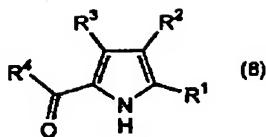
【0050】このほかにも、-CH₂OCH₂-、-CH₂SCH₂-等の複素環化合物もR^{1～R}³及び/又はR⁵～R⁷において、隣接する基同士が結合して形成した置換または未1置換の環の例として挙げられる。

【0051】本発明の一般式(1)で表されるジピロメテンホウ素錯体化合物は、代表的には以下の方法にて製造することができる。

【0052】まず、一般式(8)(化12)で示される化合物と一般式(9)(化13)で示される化合物とを臭化水素酸や塩化水素酸等の酸触媒の存在下、適当な溶媒中で反応して、一般式(10)(化14)で示されるジピロメテン化合物を得る。次いで、三ハロゲン化ホウ素と反応させて一般式(11)(化15)で示されるQがハロゲン原子の式(1)の化合物を得た後、最後にQで表されるハロゲン原子の一方又は両方を置換することにより、Lがアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基の一般式(1)で示されるジピロメテンホウ素錯体化合物を容易に製造できる。

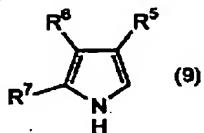
【0053】

【化12】



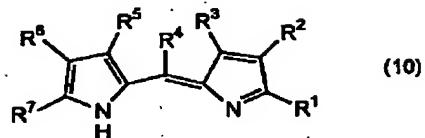
【0054】

【化13】



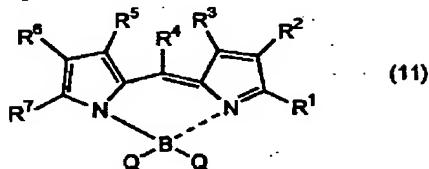
【0055】

【化14】



【0056】

【化15】



【0057】〔式(8)～(11)において、R^{1～R}⁷は式(1)におけるR^{1～R}⁷と同じ基を表し、Qはフッ素、塩素、臭素、沃素等のハロゲン原子を表す。〕

【0058】ハロゲン置換の方法は、例えば、アルコール系、芳香族炭化水素系、脂肪族炭化水素系あるいはアミド系等の溶媒中で、一般式(12)(化16)

【0059】

【化16】



【0060】(式中、L¹は前記と同じであり、Mはナトリウム原子、カリウム原子、リチウム原子等のアルカリ金属原子を表す。)で示される化合物を使用し、容易に置換する事ができる。

【0061】一般式(1)で示されるピロメテンホウ素錯体化合物の具体例としては、これらに限定されるものではないが、表-1(表1～表2)に示す化合物等が挙

げられる。

【0062】

表-1

化合物	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	L ¹	L ²
1-1	Br	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	-a ^H CH ₂	CH ₃	-o-	-o-
1-2	-	H	Cl	H	Cl	H	CH ₃	--CH ₃	F
1-3	CH ₃	COCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	F	CF ₃	-	-
1-4	-	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	OC ₂ H ₅	F
1-5	CH ₃	Cl	Cl	C ₂ H ₅	Cl	Cl	CH ₃	n-C ₄ H ₉	-H ₅ C
1-6	-OCHN-	C ₂ H ₅	CH ₃	-	Br	Br	CH ₃	CH ₂ OC ₂ H ₅	F
1-7	H	-OCH ₃	CH ₃	CH ₂ OC ₂ H ₅	Cl	Cl	CH ₂ OC ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉	-
1-8	-	CH ₃	-	-	CH ₃	Br	CH ₃	O-n-C ₄ H ₉	-
1-9	CH ₂ SCH ₃	n-C ₄ H ₉	CH ₃	-	CO ₂ C ₂ H ₅	Br	CO ₂ C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉
1-10	CH ₃	Br	CH ₃	--C ₂ H ₅	CH ₃	Br	CH ₃	-OC ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅
1-11	-	H	CH ₃	--CH ₃	CH ₂ OC ₂ H ₅	F	-O-CH ₃	--CH ₃	n-C ₄ H ₉
1-12	CH ₃	CON(CH ₃) ₂	CH ₃	--NMe ₂	CH ₃	Br	CH ₃	-NO ₂	-NO ₂

【0063】

表-1 (続)

化合物	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	L ¹	L ²
1-13	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	--CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	Br	CH ₃	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅
1-14	-	Br	-	--S-CH ₃	-O-	Br	-O-	-	-
1-15	S-n-C ₄ H ₉	H	CH ₃	--C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	CH ₃	O-n-C ₄ H ₉	O-n-C ₄ H ₉
1-16	-O-	CF ₃	-O-	CF ₃	CH ₃	F	CH ₃	CH ₃	F
1-17	CH ₃	F	CH ₃	CF ₂ CF ₃	CH ₃	-O-C(=O)CH ₂ H	CH ₃	--C ₂ H ₅	--C ₂ H ₅

【0064】本発明記載の一般式(2)で表される化合物において、式中R⁸～R¹⁶の具体例としては、一般式(1)におけるR¹～R⁷の具体例として上述した置換基と同様の置換基群

水素原子；ニトロ基；シアノ基；カルバモイル基；置換または未置換のアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルケニル基、アルキルチオ基、ラルキルチオ基、アリールチオ基、アルケニルチオ基、アシリル基、アシリルオキシ基、ヘテロアリール基、アシリルアミノ基等が挙げられ、炭素数が20以下の基が好

ましく、炭素数15以下の基が好ましい。

【0065】式中L¹、L²の具体例としては、前記一般式(1)におけるL¹、L²の具体例として上述した置換基と同様の置換基群等が挙げられる。

【0066】式中R⁸～R¹⁰において、隣接する基同士が結合して形成した置換または未置換の環の例としては、一般式(1)におけるR¹～R³及び/又はR⁵～R⁷の具体例として上述した一般式(4)～(6)と同様の脂環化合物、(7)の芳香環化合物、及び-C₂H₅O-C₂H₅-、-CH₂SC₂H₅-等で表される複素環化合物が挙げられ、好ましい環についても、一般式(1)におけ

るR₁～R₃及び／又はR₅～R₇において上述した好ましい環と同様の環が挙げられる。

【0067】一般式(2)で示されるピロメテンホウ素錯体化合物の具体例としては、これらに限定されるもの

ではないが、表-2(表3～表4)に示す化合物等が挙げられる。

【0068】

【表3】

表-2

化合物	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶	L ¹	L ²
2-1	-	H	H	H	H	H	Br	H	-	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅
2-2	-	H	H	H	H	H	Br	H	-	-	-
2-3	OH ₃	O ₂ H ₅	Br	H	H	H	H	H	-	O-n-C ₃ H ₇	O-n-C ₃ H ₇
2-4	-OH=OH-	H	H	H	H	H	Br	H	-	CH ₃	F
2-5	-OH=OH-	H	Br	H	Br	H	H	H	-	-	-
2-6	-	H	-	H	H	H	I	H	-	n-C ₄ H ₉	-
2-7	-	H	H	H	Cl	Cl	H	H	-	CH ₂ OC ₂ H ₅	F
2-8	-	H	-	H	H	Cl	H	H	-	i-C ₄ H ₉	-
2-9	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	Cl	Cl	Cl	Br	O-n-C ₃ H ₇	-
2-10	OH ₃	H	CH ₃	H	F	NO ₂	H	H	-	OC ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇
2-11	-	Br	-	H	H	H	OH	H	-	-	-
2-12	-OH=OHOH ₃	H	Br	H	H	H	NHOOCCH ₃	H	-	-	n-C ₄ H ₉

【0069】

【表4】

表-2(続き)

化合物	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶	L ¹	L ²
2-13	-CH=CH-	H	Br	CH ₃	H	H	H	H	-	-O-	-O-
2-14	H	H	OC ₂ H ₅	H	H	Br	H	H	Br	-	F
2-15	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	H	CO ₂ H	F	H	-	-	-
2-16	CH ₃	O ₂ H ₅	SC ₂ H ₅	CH ₃	H	Br	Br	H	Cl	OC ₂ H ₅	F
2-17	-	F	-	H	H	NH ₂	H	H	-O-	Br	Br
2-18	-	H	-O-	H	H	Br	H	H	SC ₂ H ₅	CH ₃	F
2-19	-S-	H	H	H	H	Cl	Cl	H	-	-	-
2-20	-	-H ₂ C-	-	CH ₃	H	OC ₂ CH ₃	H	H	Cl	n-C ₄ H ₉	-
2-21	CH ₃	H	Br	CH ₃	H	H	CONH ₂	H	-	CH ₂ OC ₂ H ₅	F
2-22	-	H	COCH ₃	H	Br	H	H	H	OC ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉	-
2-23	-	H	F	H	CH ₃	SO ₃ H	H	CH ₃	-S-	OCH ₃	n-C ₃ H ₇
2-24	CH ₃	-	CH ₃	H	H	Br	H	H	-O-	F	F

【0070】本発明記載の一般式(3)で表される化合

物において、式中Aの具体例としては、-CH₂-CH₂

-、-CH₂-、-O-、-S-、-C(CH₃)₂-C(H₂)-、-C(CH₃)₂-等を挙げることができる。

【0071】式中R₁₇～R₂₂の具体例としては、R₁～R₇の具体例として上述されている置換基群と同様の置換基群

水素原子；二トロ基；シアノ基；カルバモイル基；置換または未置換のアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルケニル基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基、アルケニルチオ基、アシル基、アシルオキシ基、ヘテロアリール基、アシルアミノ基等が挙げられ、炭素数が20以下の基が好ましく、炭素数15以下の基がより好ましい。

【0072】式中L₁、L₂の具体例としては、前記一般式(1)中のL₁、L₂の具体例として上述されている置換基と同様の置換基群等が挙げられる。

【0073】式中Xの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、沃素等のハロゲン原子が挙げられる。

【0074】式中Tの具体例としては、フェニル基、二トロフェニル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、ジエチルフェニル基、トリエチルフェニル基、n-プロピルフェニル基、ジ(n-プロピル)フェニル基、トリ(n-プロピル)フェニル基、iso-プロピルフェニル基、ジ(iso-プロピル)フェニル基、トリ(iso-プロピル)フェニル基、n-ブチルフェニル基、ジ(n-ブチル)フェニル基、トリ(n-ブチル)フェニル基、iso-ブチルフェニル基、ジ(iso-ブチル)フェニル基、トリ(iso-ブチル)フェニル基、sec-ブチルフェ

ニル基、ジ(sec-ブチル)フェニル基、トリ(sec-ブチル)フェニル基、t-ブチルフェニル基、ジ(t-ブチル)フェニル基、トリ(t-ブチル)フェニル基、ジメチル-t-ブチルフェニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、ヨードフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、N,N-ジメチルアミノフェニル基、ナフチル基、二トロナフチル基、シアノナフチル基、ヒドロキシナフチル基、メチルナフチル基、フルオロナフチル基、クロロナフチル基、プロモナフチル基、ヨードナフチル基、メトキシナフチル基、トリフルオロメチルナフチル基、N,N-ジメチルアミノナフチル基等の置換または未置換のアリール基、好ましくは炭素数20以下、より好ましくは炭素数15以下の置換または未置換のアリール基；

【0075】ピロリル基、チエニル基、フラニル基、オキサゾイル基、イソオキサゾイル基、オキサジアゾイル基、イミダゾイル基、ベンゾオキサゾイル基、ベンゾチアゾイル基、ベンゾイミダゾイル基、ベンゾフラニル基、インドイル基、イソインドイル基等の置換または未置換のヘテロアリール基、好ましくは炭素数20以下、より好ましくは炭素数15以下の置換または未置換のヘテロアリール基；等を挙げができる。

【0076】一般式(3)で示されるピロメテンホウ素錯体化合物の具体例としては、これらに限定されるものではないが、表-3(表5～表6)に示す化合物等が挙げられる。

【0077】

【表5】

表-3

化合物	T	A	X	R ¹⁷	R ¹⁸	R ¹⁹	R ²⁰	R ²¹	R ²²	L ¹	L ²
1-1		CH ₂ OH ₂	Br	H	H	H	Br	H		F	F
1-2		CH ₂ OH ₂	Br	H	H	H	H	H		F	F
1-3		CH ₂ OH ₂	Br	CH ₃	H	H	Br	H		F	F
1-4		CH ₂ OH ₂	Br	H	H	H	OI	H		F	F
1-5		CH ₂ OH ₂	Br	H	H	OI	Cl	H		F	F
1-6		CH ₂ OH ₂	Br	H	H	H	Br	H		F	F
1-7		CH ₂ OH ₂	Br	H	H	H	H	H		F	F
1-8		CH ₂ OH ₂	F	CH ₃	H	H	H	H	Br	n-C ₆ H ₅	
1-9		CH ₂ OH ₂	I	CH ₃	Cl	Cl	Cl	Cl	S-t-Bu	CH ₂ OO ₂ H ₅	F
1-10		CH ₂ OH ₂	OI	H	H	Br	H	H		I-C ₆ H ₅	
1-11		CH ₂ OH ₂	Br	C ₆ H ₅	H	H	H	H		O-n-C ₆ H ₅	
1-12		CH ₂ OH ₂	F	H	H	H	OI	H		OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅

【0078】

【表6】

表-3(続き)

化合物	T	A	X	R ¹⁷	R ¹⁸	R ¹⁹	R ²⁰	R ²¹	R ²²	L ¹	L ²
1-13		CH ₂	Br	H	OI	OI	OI	OI			
1-14		CH ₂	I	H	H	H	OC ₂ H ₅	H		OC ₂ H ₅	F
1-15		CH ₂ OH ₂	Cl	CH ₃	H	H	H	H		Br	Br
1-16		CH ₂ OH ₂	Cl	H	H	Cl	Cl	H	OI	CH ₃	F
1-17		O	F		CH ₃	H	H	CH ₃			
1-18		CH ₂	Br		H	H	H	H		n-C ₆ H ₅	
1-19		O	F	H	H	H	Br	H		CH ₂ OC ₂ H ₅	F
1-20		S	Cl	H	H	H	Br	H	S-t-Bu	I-C ₆ H ₅	
1-21		CH ₂ OH ₂	I	CN	H	H	H	H		CH ₂ OC ₂ H ₅	F
1-22		CH ₂ OH ₂	F	C ₆ H ₅	H	H	-CH=CHC ₆ H ₅	H	Br	I-C ₆ H ₅	
1-23		CH ₂	Br	H	H	H	H	H		O-n-C ₆ H ₅	
1-24		CH ₂ OH ₂	I	H	H	H	H	H		OC ₂ H ₅	n-C ₆ H ₅

【0079】本発明の光酸発生剤は、一般式(1)で表されるジピロメテンホウ素錯合物の光酸発生剤を少なくとも1種含有するものであり、その他の公知の光酸発生剤を併用していてもよい。

【0080】公知の光酸発生剤としては、一般に使用さ

れている光酸発生剤であれば特に限定はされないが、たとえばS.I.Schlesinger,Photogr.Sci.Eng.,18,387(1974)、T.S.Bal et al,Polymer,21,423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアン

モニウム塩、D.C.Necker et al., *Macromolecules*, 17, 2468 (1984)、C.S.Wen et al., *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al., *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、*Chem.& Eng. News*, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al., *Polymer J.* 17, 73(1985)、J.V.Crivello et al., *J.Org.Chem.*, 43, 3055(1978)、W.R.Watt et al., *J.Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789(1984)、J.V.Crivello et al., *Polymer Bull.*, 14, 279(1985)、J.V.Crivello et al., *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J.V.Crivello et al., *J.Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第3,902,114号、同4,933,377号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号、特開平7-28237号、同8-27102号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al., *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、J.V.Crivello et al., *J.Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C.S.Wen et al., *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al., *J.Rad.Curing*, 13(4), 26(1986)、T.P.Gill et al., *Inorg.Chem.*, 19, 3007(1980)、D.Astruc, *Acc.Chem.Res.*, 19(12), 377(1896)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化合物、S.Hayase et al., *J.Polymer Sci.*, 25, 753(1987)、E.Reichmanis et al., *J.Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed.*, 23, 1(1985)、Q.Q.Zhu et al., *J.Photochem.*, 36, 85, 39, 317(1987)、B.Amit et al., *Tetrahedron Lett.*, (24) 2205(1973)、D.H.R.Barton et al., *J.Chem.Soc.*, 3571(1965)、P.M.Collins et al., *J.Chem.Soc., Perkin I*, 1695(1975)、M.Rudinstei et al., *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445(1975)、J.W.Walker et al., *J.Am.Chem.Soc.*, 110, 7170(1988)、S.C.Busman et al., *J.Imaging Technol.*, 11(4), 19(1985)、H.M.Houlihan et al., *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、P.M.Collins et al., *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, 532(1972)、S.Hayase et al., *Macromolecules*, 18, 1799(1985)、E.Reichmanis et al., *J.Electrochem.Soc.: Solid State Sci. Technol.*, 130(6)、F.M.Houlihan et al., *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538

号、特開昭53-133022号等に記載のO-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOOKA et al., *Polymer Preprints Japan*, 35(8)、G.Berner et al., *J.Rad.Curing*, 13(4)、W.J.Mijs et al., *Coating Technol.*, 55(697), 45(1983)、Akzo, H.Adachi et al., *Polymer Preprints Japan*, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号、特開平2-71270号等に記載のジスルホン化合物、特開平3-103854号、同3-103856号、同4-210960号等に記載のジアゾケトスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。

【0081】この場合、光酸発生剤中の一般式(1)で表されるジピロメテンホウ素錯化合物の光酸発生剤中の含有量としては、特に制限はないが、本発明で所望の効果を得るためにには、光酸発生剤中の一般式(1)で表されるジピロメテンホウ素錯化合物の含有量が10重量%以上であることが好ましく、より好ましくは20重量%以上であり、さらに好ましくは30重量%以上であり、50重量%以上含有する光酸発生剤は特に好ましい。

【0082】ジピロメテンホウ素錯化合物の光酸発生剤の使用量は、光酸発生剤中に含有される一般式(1)で表されるジピロメテンホウ素錯化合物の光酸発生剤の種類や量、相互作用すべき樹脂成分の種類により異なるが、通常、樹脂成分100重量部当たりに対して、一般式(1)で表されるジピロメテンホウ素錯化合物の光酸発生剤の使用量が0.1～10重量部、好ましくは0.3～5重量部の範囲内が適当である。ジピロメテン錯化合物の光酸発生剤の使用量が0.1重量部より少なすぎると、十分なパターン形成能が得られない傾向があり、10重量部より多くなると、溶解性の点から、組成物を均一な状態に保つことが困難になる傾向が見られる。

【0083】本発明の可視光感光性樹脂組成物は、光酸発生剤のみでも所望の感度は得られるが、必要に応じて増感剤を添加してもよい。公知の増感剤としては、一般に使用されている光増感剤であれば特に限定はされないが、ケトクマリン、クマリン-6および、特開平4-18088号に記載されたクマリン化合物、特開平11-322744号等に記載のジピロメテンホウ素錯体化合物等が挙げられる。

【0084】本発明の可視光感光性樹脂組成物は、露光により化合物が分解または架橋などにより現像液に対する溶解性が変化し、現像工程においてパターンを形成させるものであり、公知のポジ型可視光感光性樹脂組成物（例えば、塗料、インキ、接着剤、刷板材、プリント配線板用レジスト材で使用されているもの）または、ネガ型可視光感光性樹脂組成物（例えば、ホログラム材料、

印刷版などで使用されているもの）に前記一般式（1）で表されるジピロメテンホウ素錯化合物の光酸発生剤を必須成分として含有するものである。

【0085】現像液に不溶だが、光酸発生剤より発生する酸基による分解反応等で現像液に可溶化する樹脂と本発明の酸発生剤を含有させた樹脂組成物はポジ型可視光感光性樹脂組成物として使用が可能である。また、現像液に対して溶解性が高いが、酸基により硬化反応を起こすと、現像液に対して不溶化する樹脂に本発明の光酸発生剤を含有させなければネガ型可視光感光性樹脂組成物としても使用可能である。

【0086】本発明の可視光感光性樹脂はポジ型、ネガ型のいずれかに限定されないが、特に本発明の有用な用途であるポジ型可視光感光性樹脂組成物について代表的なものについて以下に述べる。

【0087】該組成物としては、例えば、光酸発生剤を含む樹脂、光酸発生剤成分以外の成分（例えば、光増感剤等）を含む樹脂、それ自体が光により分解する樹脂組成物等が挙げられる。これらの樹脂は光により樹脂が分解することにより極性、分子量等の性質が変化し、これにより現像液（水性、有機溶剤等）等の物質に対して溶解性を示すようになるものである。該樹脂組成物は光酸発生剤等の成分が組み込まれたものであっても光酸発生剤等の成分と酸等により分解する基を有する樹脂との混合物であっても構わない。また、これらのものには更に現像液の溶解性を調製するその他の樹脂等を必要に応じて配合することができる。

【0088】上記の光酸発生剤成分を含む樹脂組成物は、光酸発生剤が樹脂骨格に組み込まれた樹脂（例えば、露光により樹脂が酸基を発生し、これによりアルカリ現像が可能となるもの）や光酸発生剤と樹脂との混合物[光酸発生剤により発生した酸により、樹脂が切断されて低分子量となったり、樹脂に酸基が付与されたり、溶解性物質（例えば、（ポリ）P-ヒドロキシスチレン）に変化し、これにより有機溶剤や水性現像液に分散性もしくは溶解性を示すものとなる混合物]等が挙げられ、具体的には、①イオン形成基を有するアクリル樹脂等の基体樹脂にキノンシアジドスルホン酸類をスルホン酸エステル結合を介して結合させた樹脂を主成分とする組成物（特開昭61-206293号公報、特開平7-133449号公報等参照）、即ち照射光によりキノンシアジド基が光分解してケテンを経由してインデンカルボン酸を形成する反応を利用したナフトキノンシアジド感光系組成物；②照射光によって酸基を発生する光酸発生剤を触媒として基体樹脂（ポリマー）に脱離反応を連鎖的に生じさせて照射部と未照射部との溶解性の変化を利用した化学增幅系感光材料（特開平4-226461号公報、米国特許第4,491,628号、特開昭59-45439号、特開昭63-250642号公報、*Polymers in Electronics* Davidson T.編集.ACS Symposium Series 242,American Chemical Society,Washington

D.C., 1984の11頁”、N.Hayashi,T.Ueno,M.Toriumi,et al,ACS Polym.materials Sci. Eng.,61,417(1989)、H.Ito,C.G.Wilson,ACS Symp.Ser.,242,11(1984)等参照）；

③加熱により溶剤やアルカリ水溶液に対して不溶性の架橋被膜を形成し、更に光線照射により酸基を発生する光酸発生剤により架橋構造が切断されて照射部が溶剤やアルカリ水溶液に対して可溶性となるメカニズムを利用したポジ型感光性組成物（特開平6-295064号公報、特開平6-308733号公報、特開平6-313134号公報、特開平6-313135号公報、特開平6-313136号公報、特開平7-146552号公報等参照）等が挙げられる。

【0089】このうち上記②記載の樹脂組成物は、樹脂中で現像液に対する溶解性に影響を与える官能基（水酸基、カルボキシル基等）を現像液に対して不溶性の酸分解性基にして官能基を保護（保護基）し、光照射時に光酸発生剤より酸を発生させて保護基を脱離させて、ポリマーの溶解性を復元させる樹脂組成物である。

【0090】溶解性に影響を与える官能基として代表的な水酸基（-OH基）を保護する保護基（-ORのR基）としては、t-ブトキシカルボニル基（t-BOC基）、t-ブトキシ基、t-ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロビラニル基、トリメチルシリル基、iso-プロポキシカルボニル基等が挙げられ、水酸基を有する樹脂としては、上述の効果を発揮するものであれば特に制限されず、フェノール性水酸基を有する樹脂等が挙げられる。

【0091】保護基としては、特に、t-BOC基、t-ブトキシ基が好ましく、この保護基を有する樹脂、ポリ（t-ブトキシカルボニルオキシスチレン）、ポリ（t-ブトキシカルボニルオキシ-α-スチレン）、ポリ（t-ブトキシスチレン）及びこれらのモノマーとその他の重合性モノマー（例えば、メチル（メタ）アクリル酸アルキル又はシクロアルキルエステル類、マレイミド、スルファン等）との共重合体等が基体樹脂として好ましい。t-BOC基を含有するポリ（t-ブトキシカルボニルオキシスチレン）の組成物を例に挙げて説明すると、光酸発生剤によって発生した酸によりt-BOC基が分解してイソブテンと炭酸ガスが蒸発してポリスチレンとなり、t-BOC基が水酸基に変化することにより樹脂の極性が変化（高くなる）することにより現像液（アルカリ水溶液）に対する溶解性が向上する。このため、未露光部では現像液に不溶であるのに対して、露光部では現像液に溶解する。

【0092】また、現像液に対する溶解性に影響を与えるカルボキシル基（-COOH基）の保護基（-COOR'のR'基）としては、t-ブチル基を有するカルボン酸エステル誘導体等が挙げられる。

【0093】なお、樹脂組成物は、酸分解性の保護基を有する樹脂及び光酸発生剤の2成分系として使用することができるが、その他の樹脂を第3成分として添加して

も良く、例えば、組成物の塗装作業性を向上させたり現像液に対する溶解性を変化させる等、樹脂組成物の物性を適宜、調整することも可能である。

【0094】また上記③記載の樹脂組成物は、カルボキシル基及び／又はヒドロキシフェニル基を含有する樹脂(a)、エーテル結合含有オレフィン性不飽和化合物(b)、光線照射により酸基を発生する光酸発生剤を含有してなる液状もしくは固体状の樹脂組成物である。

【0095】カルボキシル基及び／又はヒドロキシフェニル基を含有する樹脂(a)において、カルボキシル基を含有する樹脂としては、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等が挙げられるが、一般に約500～約10000、特に約1500～30000の数平均分子量を有していることが好ましく、また、樹脂1kg当たりの好ましいカルボキシル基含有量は、約0.5～10モルで、約0.7～5モルは特に好ましい。

【0096】ヒドロキシフェニル基含有樹脂としては、1官能又は多官能フェノール化合物、アルキルフェノール化合物、又はそれらの混合物とホルムアルデヒド、アセトン等のカルボニル化合物との縮合物；P-ヒドロキシスチレン等のヒドロキシフェニル基含有不飽和单量体と必要に応じて上記したその他の重合性不飽和单量体との共重合体等が挙げられるが、一般に約500～約10000、特に約1500～30000の数平均分子量を有していることが好ましく、また、樹脂1kg当たりの好ましいヒドロキシフェニル基含有量は約1.0モル以上で、約2～8モルは特に好ましい。

【0097】なお、カルボキシル基及びヒドロキシフェニル基のそれぞれの基を含有する樹脂を混合して使用しても構わないが、その混合割合は90/10～10/90重量比で配合することが好ましい。

【0098】あるいは、カルボキシル基及びヒドロキシフェニル基の両方の基を同一分子中に有する樹脂を使用することも可能である。例えば、カルボキシル基含有重合性不飽和单量体((メタ)アクリル酸等)とヒドロキシフェニル基含有重合性不飽和单量体(ヒドロキシスチレン等)及び必要に応じてその他の重合性不飽和单量体(メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等のアクリル酸の炭素数1～12のアルキルエステル、ステレン等の芳香族化合物、(メタ)アクリロニトリル等の含窒素不飽和单量体等)との共重合体；ヒドロキシ安息香酸類、没食子酸、レゾルシン酸等と、又はそれらとフェノール、ナフトール類、レゾルシン、カテコール等との混合物をホルムアルデヒドと反応して得られるフェノール樹脂等を使用することができ、一般に約500～約10000、特に約1500～30000の数平均分子量を有していることが好ましい。また樹脂1kg当たりのカルボキシル基含有量は約0.5～10モ

ルが好ましく、特に好ましくは約0.7～5モルであり、ヒドロキシフェニル基含有量は約1.0モル以上が好ましく、特に好ましくは約2～8モルである。

【0099】エーテル結合含有オレフィン性不飽和化合物(b)としては、例えば、分子末端にビニルエーテル基、1-プロペニルエーテル基、1-ブテニルエーテル基等の不飽和エーテル基を約1～4個含有するものが挙げられ、1分子中に、式-R"-O-α[ここで、αはビニル基、1-プロペニル基又は1-ブテニルのオレフィン性不飽和基を示し、R"はエチレン、プロピレン、ブチレンなどの炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基を表す]で示される不飽和エーテル基を少なくとも1個、好ましくは2～4個含有する低分子量又は高分子量の化合物が好適である。

【0100】例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノール樹脂などのポリフェノール化合物や、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールなどのポリオール類とクロロエチルビニルエーテルなどのハロゲン化アルキル不飽和エーテルとの縮合物；トリレンジイソシアネート、シリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物とヒドロキシエチルビニルエーテルのようなヒドロキシアルキル不飽和エーテルとの反応物等が挙げられる。特に、上記ポリフェノール化合物とハロゲン化アルキル不飽和エーテルとの縮合物及び芳香環をもつポリイソシアネート化合物とヒドロキシアルキル不飽和エーテルとの反応物が、エッティング耐性、形成されるパターンの精度等の観点から好適である。

【0101】不飽和化合物(b)は、樹脂(a)100重量部に対して、通常約5～150重量部、好ましくは約10～100重量部の範囲で混合される。樹脂(a)及び不飽和化合物(b)成分を含有する組成物は、加熱により、カルボキシル基及び／又はヒドロキシフェニル基と不飽和エーテル基との付加反応により架橋して、溶剤やアルカリ水溶液に対して不溶性となる。ここで活性エネルギー線照射し、更に照射後加熱すると、発生した酸の触媒作用で架橋構造が切断されて照射部が溶剤やアルカリ水溶液に対して再び可溶性となるポジ型感光性樹脂組成物となる。

【0102】ポジ型感光性樹脂組成物においては、形成される膜を露光する際に発生する酸によって酸加水分解反応が露光部分で生じるが、この酸加水分解反応をスムーズに進行させるには水分が存在することが望ましい。そのため本発明の組成物中に、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、メチルセルロース、エチルセルロース等の親水性樹脂を含有させておくことによって、形成される塗膜中に上記反応に必要な水分を容易に取り込ませるようにすることにより、好適なポジ型

感光性樹脂組成物とすることができます。かかる親水性樹脂の添加量は、樹脂成分100重量部に対して20重量部以下、好ましくは0.1~10重量部である。

【0103】なお、本発明の組成物の有機溶剤や水性現像液に対する溶解性を調整するためにフェノール系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ビニル系樹脂、酢酸ビニル樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂及びこれら2種以上の混合樹脂もしくは変性樹脂等を、また本発明の組成物に適当な可撓性、非粘着性等を付与するために、フタル酸エステル等の可塑剤、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等を必要に応じてさらに配合することもできる。またその他にも、流動性調節剤、可塑剤、染料、顔料等の着色剤等を本発明の組成物中に添加しても良い。

【0104】本発明におけるポジ型可視光感光性樹脂組成物の用途としては、一般に用いられている公知の感光性材料、例えば、塗料、インキ、接着剤、レジスト材、刷版材（平板や凸版用刷版材、オフセット印刷用P.S板等）、情報記録材料、レリーフ像作製材料等幅広い用途への使用が可能である。

【0105】以下、本発明のポジ型可視光感光性樹脂としての用途について説明する。一般的なポジ型感光性レジスト材料に用いる場合には、本発明のポジ型可視光感光性樹脂組成物を溶剤（水も含む）に分散もしくは溶解（着色剤に顔料を用いた場合は顔料を微分散）させて、感光液を調製し、これを支持体上に（ローラー、ロールコーティング、スピンドル等）塗布装置を用いて塗布し、乾燥することにより使用が可能である。

【0106】この際、樹脂組成物を溶解もしくは分散するために使用する溶剤としては、例えば、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸メチル、プロピオン酸メチル等）、エーテル類（テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン等）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等）、芳香族炭化水素（ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等）、ハロゲン化炭化水素（クロロホルム、トリクロロエチレン、ジクロロメタン等）、アルコール（エチルアルコール、ベンジルアルコール等）、その他（ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等）、水等が挙げられ、支持体としては、アルミニウム、マグネシウム、銅、亜鉛、クロム、ニッケル、鉄等の金属またはそれらを成分とした合金のシートまたはこれらの金属で表面を処理したプリント基板、プラスチック、ガラスまたはシリコーンウェハー、カーボン等が挙げられる。

【0107】また、本発明のポジ型可視光感光性樹脂組成物を水分散化もしくは水溶液化すれば、電着塗装用ポジ型レジスト材料としても使用可能だが、樹脂組成物の水分散化もしくは水溶液化は、①樹脂中にカルボキシル基

等のアニオン性基が導入されている場合にはアルカリ（中和剤）で中和する②アミノ基等のカチオン性基が導入されている場合には、酸（中和剤）で中和することによって行われる。その際に使用されるアルカリ中和剤としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；トリエチルアミン、ジエチルアミン、モノエチルアミン、ジイソプロピルアミン、トリメチルアミン、ジイソブチルアミン等のアルキルアミン類；ジメチルアミノエタノール等のアルキルアルカノールアミン類；シクロヘキシリジン等の脂環族アミン類；カセイソーダ、カセイカリ等のアルカリ金属水酸化物；アンモニア等が挙げられ、酸中和剤としては、ギ酸、酢酸、乳酸、酪酸等のモノカルボン酸が挙げられる。これらの中和剤は単独でまたは混合して使用できる。中和剤の使用量は感光性樹脂組成物中に含まれるイオン性基1当量当たり、一般に0.2~1.0当量が好ましく、特に0.3~0.8当量が好ましい。

【0108】水溶化もしくは水分散化した樹脂成分の流動性をさらに向上させるために、必要によりメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、ブトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の親水性溶剤を加えることができるが、樹脂固形成分100重量部当たり、300重量部以下の使用量が好ましく、100重量部以下がさらに好ましい。

【0109】また、被塗装物への塗着量を多くするため、樹脂組成物に対してトルエン、キシレン等の石油系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；2-エチルヘキシリアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール類等の疎水性溶剤も加えることができるが、樹脂固形成分100重量部当たり200重量部以下の配合量が好ましく、100重量部以下がさらに好ましい。

【0110】電着塗装用レジストとしてのポジ可視光感光性樹脂組成物の調製は、公知の方法、例えば、前記の中和により水溶化された樹脂又は樹脂混合物、インドリジン化合物の光増感剤、さらに必要に応じ、溶剤およびその他の成分をよく混合し、水を加える方法等により調製することができる。

【0111】このようにして調製された組成物は、例えば、pHが4~9の範囲内、浴濃度（固形分濃度）3~25重量%、好ましくは5~15重量%の範囲内になるように、水で希釈する等、通常の方法により電着塗装用レジスト（または電着浴）とする。

【0112】上記のようにして調製された電着塗装用レジストは、以下のようにして被塗物である導体表面に塗装することができる。すなわち、まず浴のpHおよび浴濃

度を上記の範囲に調整し、浴温度を15~40°C、好ましくは15~30°Cに管理する。次いで、このように管理された電着塗装浴に、塗装されるべき導体を電着塗料がアニオン型の場合には陽極として、また、カチオン型の場合には陰極として、浸漬、5~200Vの直流電流を通電する。通電時間は10秒~5分が適当である。

【0113】得られる膜厚は乾燥膜厚で、一般に0.5~50μm、好適には、1~20μmである。電着塗装後、電着浴から被塗物を引き上げ水洗いした後、電着塗膜中に含まれる水分等を熱風等で乾燥、除去する（組成物として、前述のカルボキシル基及び／又はヒドロキシフェニル基を含有する樹脂（a）、エーテル結合含有オレフィン性不飽和化合物（b）を使用した場合には、塗布された基板を、カルボキシル基及び／又はヒドロキシフェニル基含有重合体とビニルエーテル基含有化合物との間で架橋反応が実質的に起る温度及び時間条件下、例えば、約60~約150°Cの温度で約1分~約30分間加熱して、塗膜を架橋硬化させる）。

【0114】導体としては、金属、カーボン、酸化錫等の導電性材料またはこれらを積層、メッキ等によりプラスチック、ガラス表面に固着させたものが使用できる。このようにして導体表面に形成される可視光レジスト材料、および、電着塗装によって得られる可視光レジスト電着塗膜は、画像に応じて、可視光で露光し、分解させ、露光部を現像処理によって除去することにより、画像を形成することができる。

【0115】露光のための光源としては、超高压、高圧、中圧、低圧の水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、蛍光灯、タンクステン灯、太陽光等の各光源により得られる光源のうち、紫外線を紫外カットフィルターによりカットした可視領域の光線や、可視領域に発振線を持つ各種レーザー等が使用できる。高出力で安定なレーザー光源として、He-Cdレーザー、アルゴンレーザー、YAGレーザーの第二高調波(532nm)、あるいはGaNレーザー(405nm)が好ましい。

【0116】現像処理は、非露光部膜がアニオン性の場合にはアルカリ水溶液を用いて、また、カチオン性の場合にはpH5以下の酸水溶液を用いて洗い流すことにより行われる。アルカリ水溶液は通常、カセイソーダ、炭酸ソーダ、カセイカリ、アンモニア水等塗膜中に有する遊離のカルボン酸と中和して水溶性を与えることのできるものが、また、酸水溶液は酢酸、ギ酸、乳酸等が使用可能である。また、イオン性基を持たない感光性樹脂の現像処理の場合には、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロレン、メチルエチルケトン、塩化メチレン等の溶剤を使って未露光部を溶解することによって行う。現像した後の塗膜は、水洗後、熱風等により乾燥され、導体上に目的とする画像が形成される。また、必要に応じて、エッチングを施し、露出した導体部を除去した後、レジ

スト膜を除去し、プリント回路板の製造を行うことができる。

【0117】組成物として、前述のカルボキシル基及び／又はヒドロキシフェニル基を含有する樹脂（a）、エーテル結合含有オレフィン性不飽和化合物（b）を使用した場合には、可視光線が照射された基板を該照射により発生した酸の存在下で前記硬化塗膜の架橋構造の切断が生ずるような温度及び時間条件下、例えば、約60~約150°Cの温度で約1~約30分間加熱し、照射部分の塗膜の架橋構造を実質的に切断する。その際、可視光線が照射された基板を予め水と接触させると好ましい。水との接触によって酸が発生しやすくなり、次の架橋構造の切断反応が容易になるためであり、水との接触は基板を常温水又は温水中に浸漬するか、水蒸気を吹付けることにより行うことができる。

【0118】本発明のポジ型可視光感光性樹脂組成物は、上記以外の用途としては、カバーフィルム層となるポリエチレンテレフタレート等のポリエスチル樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル樹脂等の透明樹脂フィルム上に、本発明の樹脂組成物をロールコータ、ブレードコーナー、カーテンフローコータ等を使用して塗布、乾燥してレジスト被膜（乾燥膜厚約0.5~5μm）を形成した後、該被膜表面に保護フィルムを貼り付けたドライフィルムレジストとして使用することもできる。このドライフィルムレジストは、保護フィルムを剥離した後、レジスト被膜が面接するように支持体に熱圧着させる等の方法で接着してレジスト被膜を形成することができ、上述の電着塗膜と同様の方法で、画像に応じて、可視光で露光し、現像処理することにより画像を形成することができる。

【0119】また、一般に感光性樹脂組成物を使用する環境は、感光性樹脂組成物と光反応を起こさない、いわゆる安全光の照明下が求められるが、従来の感光性樹脂に対応する安全光は蛍光灯を赤色に着色したものが使用されることが多かった。しかし、蛍光灯の発光スペクトルは紫外光~可視光の広い範囲に及ぶ波長領域（図4）を持つため、赤色蛍光灯であっても照明強度が大きいと、光反応を必要としない可視光感光性樹脂被膜部までも部分的に反応し、鮮明なレジストパターンが形成できなくなるおそれがあった。このため照明光の強度を極力小さくして作業することが求められ、一層、作業環境が暗くなるといった問題点があった。

【0120】これに対して、本発明の可視光感光性樹脂組成物では、シャープな波長を有するナトリウムランプなどの、人の比視感度の高い領域の照射光も安全光として使用可能であることを出した。このため、同一照明光強度でも、従来の安全光と比較して、作業者が非常に明るく感じる安全光の環境下での作業を可能ならしめ、上述の様な問題を解消し、安全作業性、作業効率、製品の品質安定性等に優れた効果も有している。

【0121】本発明で使用する安全光は、500～620nm、好ましくは510～600nmの範囲内に最大波長を有する比視感度の大きい可視光線である。この安全光は、例えばナトリウム等のガス中で放電させることにより上記した範囲の最大波長を有する光線を発する放電ランプを使用して得ることができる。これらの中でもナトリウムランプはランプから放射される光が波長589nmの黄色のD線が主体であり、単色光であるため色収差が少なく物体をシャープに見せることができるので安全性、作業環境性等に優れる。図1に低圧ナトリウムランプの分光分布の波長を示す。該ナトリウムランプの分光分布図1において、該分光分布図1に示すようにナトリウムランプの最大波長を持つD線以外に可視光硬化性樹脂組成物に悪影響を及ぼさない程度に高エネルギー光線（低波長領域）を有していても構わない。また、ナトリウムランプにフィルターを施すことによりD線以外の高エネルギー線をカットしたものも使用することができる。このように高エネルギー線をカットしたナトリウムランプの分光分布を図2に示す。

【0122】また、本発明で使用する安全光にはフィルターを使用することができる。該フィルターとしては、例えば、ファンタックFD-1081 スカーレット、ファンタックFC-1431 サンフラワー イエロー（以上、関西ペイント（株）社製、商標名）、リンテック ルミクールフィルムNO.1905（リンテック（株）社製、商標名）等が挙げられる。

【0123】本発明で使用する安全光は、ナトリウムランプのように光線が589nmのシャープな单光色を使用することが好ましいが、最大波長が上記した範囲内にある以外に紫外光、可視光、赤外光の波長範囲に分布した波長を持つ安全光を使用しても構わない。但し、この様な分布を持つ安全光を使用する場合には分布した光線領域がポジ型可視光感光性樹脂組成物に対して悪影響（感光）を及ぼさない安全な光の領域であることが必要である。

【0124】このような安全な高エネルギー光線領域（低波長領域）は、分布した光線のエネルギー強度とその領域におけるポジ型可視光感光性樹脂組成物の吸光度に関係し、光線のエネルギー強度が大きい場合はその組成物の吸光度の小さいもの、光線のエネルギー強度が小さい場合はその組成物の吸光度が前者のものよりも比較的大きなものまで使用することができるので、これらを考慮して該組成物に対して悪影響を及ぼさない程度に高エネルギー光線領域を持つことができる。しかしながら、安全光として最大波長を500～620nmの範囲に持つ通常の蛍光灯を使用したとしても、500nm未満、特に400～499nmに大きな光エネルギー強度を持つため、特に488nm又は532nm等に発振線を有する可視光レーザーで感光させるポジ型可視光感光性樹脂組成物の安全光として使用することができない。

【0125】本発明における吸光度は、 $-10g(I/I_0)$ の式で定義される。但しIは透明基材の表面に感光性樹脂組成物を塗布し、乾燥（溶剤を除去）を行った被膜の透過光の強度、 I_0 はプランク[試料（感光性樹脂組成物）を塗布するための透明基材（例えば、ポリエチレンテレフタレートシート）]の透過光の強度を表す。

【0126】人間の目に光が入ることにより生じる明るさは、比視感度で表すことができる。比視感度は、JIS Z 8113の2005に定義されているように、特定の観測条件において、ある波長入の単色放射が比較の基準とする放射と等しい明るさであると判断された時の、波長入の単色放射の放射輝度の相対値の逆数、通常、入を変化させた時の最大値が1になるように基準化したものと定義される。図3に可視光の波長領域である380～780nmの比視感度曲線を示す。図3において縦軸は比視感度の最大値を100としてその比率を示した。この曲線から、従来の安全光である赤の波長640～780nmでは比視感度が低いことが分かる。つまり、人間の目には相対的に明るさが低く感じられ、例えば、波長589nmと同じ明るさと感じさせるためには更に放射強度を強くしなければならないことが分かる。また、視感度の最大値は約555nm（JIS-Z 8113 2008）である。

【0127】本発明の可視光感光性樹脂組成物は、可視光感光性樹脂及び特異な構造を有するジピロメテン化合物の光酸発生剤とを含有した可視光感光性樹脂組成物であって、その組成物から形成される未露光被膜の吸光度が上記安全光の最大波長の範囲から選ばれた最大波長の±30nmの範囲（-30nm～+30nm）、好ましくは±20nmの範囲（-20nm～+20nm）、更には±10nmの範囲（-10nm～+10nm）において0.5以下、好ましくは0.2以下、更には0.1以下のものである。

【0128】

【実施例】本発明について実施例を掲げて詳細に説明する。尚、本願発明は下記の実施例によって限定されるものではない。実施例及び比較例の「部」は「重量部」を示す。

【0129】合成例1 ジピロメテンホウ素錯化合物の合成

エタノール40mlに2-メシチル-4-メチルイソシンドール0.62gと2-ホルミルピロール0.49gを加え室温で10分間攪拌し、溶解させた。4.7%臭化水素酸水溶液0.47gを加え室温で8時間攪拌した後、水120mlに排出したものをクロロホルムで抽出して、ジピロメテン0.69gを得た。次いで、上記で得たジピロメテン0.51gにDMF60mlを加え、50°Cに加熱して溶解させた後室温まで冷却し、N-ブロモ次亜酸イミド0.34gを加えて2時間攪拌し、

水60mlに排出して水洗することにより、臭素化ジピロメテン0.46gを得た。さらに、上記の臭素化ジピロメテン0.43gにトルエン20ml、エチルジイソプロピルアミン0.88g、トリフルオロホウ素エチルエーテルコンプレックス1.00gを加え70度で2時間反応させ、水100mlに排出した後、トルエンで抽出して目的化合物である式(1-1)のジピロメテンホウ素錯体0.50gを得た。

元素分析

実測値 C: 67.29 H: 4.86 N: 4.92

理論値 C: 67.05 H: 4.72 N: 5.05

MS: 554

【0130】実施例1

テトラヒドロフラン200部、p-ヒドロキシスチレン65部、n-ブチルアクリレート28部、アクリル酸11部及びアソビスイソブチロニトリル3部の混合物を100°Cで2時間反応させて得られた反応物を1500ccのトルエン溶剤中に注ぎ込み、反応物を沈殿、分離した後、沈殿物を60°Cで乾燥して分子量約5200、ヒドロキシフェニル基含有量4.6モル/Kgの感光性樹脂を得た。次いでこのもの100部にジビニルエーテル化合物(ビスフェノール化合物1モルと2-クロロエチルビニルエーテル2モルとの縮合物)60部、酸発生剤として合成例1の化合物10部の配合物をジエチレングリコールジメチルエーテルに溶解して固形分20%に調整して感光液を得た。次いで、この感光液を乾燥膜厚が5μmになるように、銅張積層板上に、スピンドルコーターを用いて塗布した後、120°Cで8分間加熱させてレジスト被膜を形成した。この基板にポジ型パターンマスクを介してアルゴンレーザーを、上記の感光層に光照射し、120°Cで10分間加熱した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を用いて現像した。可視光線照射量に対する現像後の膜の残存を調べた結果、コントラストに優れた被膜を形成し、未露光部分の膜の減少、膨潤は全く見られなかつた。キセノンランプ(紫外線波長領域をカットした光線)及びYAGレーザーの第2高調波(532nm)の照射によっても同様の良好な結果を得た。

【0131】実施例2~18

実施例1において、表1の1-1~1-17を光酸発生剤として使用した以外は実施例1と同様にして感光液を調整した。これを用いて、実施例1と同様に感光層を形成し、120°Cで8分間加熱し、得られた基板にポジ型パターンマスクを介してアルゴンレーザーを、上記の感光層に光照射し、120°Cで10分間加熱した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を用いて現像した。可視光線照射量に対する現像後の膜の残存を調べた結果、コントラストに優れた被膜を形成し、未露光部分の膜の減少、膨潤は全く見られなかつた。キセノンランプ(紫外線波長領域をカットした光線)及びYAGレーザーの第2高調波(532nm)の照射によってもアルゴンレーザーの場

合と同様の良好な結果を得た。

【0132】実施例19~42

実施例1において、表2の2-1~2-24を光酸発生剤として使用した以外は実施例1と同様にして感光液を調整した。これを用いて、実施例1と同様に感光層を形成し、120°Cで8分間加熱し、得られた基板にポジ型パターンマスクを介してアルゴンレーザーを、上記の感光層に光照射し、120°Cで10分間加熱した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を用いて現像した。可視光線照射量に対する現像後の膜の残存を調べた結果、コントラストに優れた被膜を形成し、未露光部分の膜の減少、膨潤は全く見られなかつた。キセノンランプ(紫外線波長領域をカットした光線)及びYAGレーザーの第2高調波(532nm)の照射によってもアルゴンレーザーの場合と同様の良好な結果を得た。

【0133】実施例43~66

実施例1において、表3の3-1~3-24を光酸発生剤として使用した以外は実施例1と同様にして感光液を調整した。これを用いて、実施例1と同様に感光層を形成し、120°Cで8分間加熱し、得られた基板にポジ型パターンマスクを介してアルゴンレーザーを、上記の感光層に光照射し、120°Cで10分間加熱した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を用いて現像した。可視光線照射量に対する現像後の膜の残存を調べた結果、コントラストに優れた被膜を形成し、未露光部分の膜の減少、膨潤は全く見られなかつた。キセノンランプ(紫外線波長領域をカットした光線)及びYAGレーザーの第2高調波(532nm)の照射によってもアルゴンレーザーの場合と同様の良好な結果を得た。

【0134】実施例67

アクリル酸22部、スチレン50部、n-ブチルメタアクリレート28部、アソビスイソブチロニトリル(AIBN)5部よりなる混合物を、80°Cに加熱し攪拌されているメチルイソブチルケトン60部中に2時間を要して滴下した後、その温度に更に2時間保って、固形分約62.5%、カルボキシル基3モル/Kgの重合体を得た。上記で得られたカルボキシル基含有重合体(固形分62.5%)80部、p-ヒドロキシスチレン重合体(分子量1000)20部、ジビニルエーテル化合物(ビスフェノール化合物1モルと2-クロロエチルビニルエーテル2モルとの縮合物)60部、ポリエチレングリコール(平均分子量400)2部、実施例1で使用した光酸発生剤10部の配合物をジエチレングリコールジメチルエーテルに溶解して20重量%の感光液を得た。この感光液を使用して、実施例1と同様に感光層を形成し、120°Cで8分間加熱し得られた基板にポジ型パターンマスクを介してアルゴンレーザーを、上記の感光層に光照射し、120°Cで10分間加熱した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を用いて現像した。可視光線照射量に対する現像後の膜の残存を調べた結果、コントラストに

優れた被膜を形成し、未露光部分の膜の減少、膨潤は全く見られなかつた。キセノンランプ（紫外線波長領域をカットした光線）及びYAGレーザーの第2高調波（532 nm）の照射によってもアルゴンレーザーの場合と同様の良好な結果を得た。

【0135】実施例68

p-ヒドロキシスチレン重合体（分子量1000）100部、ジビニルエーテル化合物（ビスフェノール化合物1モルと2-クロロエチルビニルエーテル2モルとの縮合物）60部、ポリエチレングリコール（平均分子量400）2部、実施例1で使用した光酸発生剤10部の配合物をジエチレングリコールジメチルエーテルに溶解して20重量%の感光液を得た。この感光液を使用して、実施例1と同様に感光層を形成し、120°Cで8分間加熱し得られた基板にポジ型パターンマスクを介してアルゴンレーザーを、上記の感光層に光照射し、120°Cで10分間加熱した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を用いて現像した。可視光線照射量に対する現像後の膜の残存を調べた結果、コントラストに優れた被膜を形成し、未露光部分の膜の減少、膨潤は全く見られなかつた。キセノンランプ（紫外線波長領域をカットした光線）及びYAGレーザーの第2高調波（532 nm）の照射によってもアルゴンレーザーの場合と同様の良好な結果を得た。

【0136】実施例69

実施例1で得られた感光液100部（固形分）にカルボキシル基に対してトリエチルアミン0.8当量を混合攪拌した後、脱イオン水中に分散して水分散樹脂溶液（固形分15%）を得た。得られた水分散樹脂溶液を電着塗装浴として、積層銅板を陽極とし、乾燥膜厚が5 μmとなるようにアニオニ電着塗装を行った後、水洗し、120°Cで8分間加熱し、得られた基板にポジ型パターンマスクを介してアルゴンレーザーを、上記の感光層に光照射し、120°Cで10分間加熱した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を用いて現像した。可視光線照射量に対する現像後の膜の残存を調べた結果、コントラストに優れた被膜を形成し、未露光部分の膜の減少、膨潤は全く見られなかつた。キセノンランプ（紫外線波長領域をカットした光線）及びYAGレーザーの第2高調波（532 nm）の照射によってもアルゴンレーザーの場合と同様の良好な結果を得た。

【0137】実施例70

テトラヒドロフラン200部、p-ヒドロキシスチレン65部、ジメチルアミノエチルメタクリレート18部、n-ブチルアクリレート17部及びアソビスイソブチロニトリル3部の混合物を100°Cで2時間反応させて得られた反応物を1500ccのトルエン溶剤中に注ぎ込み、反応物を沈殿、分離した後、沈殿物を60°Cで乾燥して分子量約5000、ヒドロキシフェニル基含有量4.6モル/Kgの感光性樹脂を得た。次いでこのもの

100部にジビニルエーテル化合物（ビスフェノール化合物1モルと2-クロロエチルビニルエーテル2モルとの縮合物）60部、実施例1で使用した光酸発生剤10部の配合物をジエチレングリコールジメチルエーテルに溶解して固形分60%に調整して感光液を得た。上記で得られた感光液100部（固形分）にアミノ基に対して酢酸0.8当量を混合攪拌した後、脱イオン水中に分散して水分散樹脂溶液（固形分15%）を得た。得られた水分散樹脂溶液を電着塗装浴として、積層銅板を陰極とし、乾燥膜厚が5 μmとなるようにカチオン電着塗装を行った後、水洗し、120°Cで8分間加熱し得られた基板を120°Cで8分間加熱した後、ポジ型パターンマスクを介してアルゴンレーザーを、上記の感光層に光照射し、120°Cで10分間加熱した後、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液を用いて現像した。可視光線照射量に対する現像後の膜の残存を調べた結果、コントラストに優れた被膜を形成し、未露光部分の膜の減少、膨潤は全く見られなかつた。キセノンランプ（紫外線波長領域をカットした光線）及びYAGレーザーの第2高調波（532 nm）の照射によってもアルゴンレーザーの場合と同様の良好な結果を得た。

【0138】実施例71

テトラヒドロフラン100部にポリ（t-ブトキシカルボニルオキシスチレン）（分子量1000）50部、下記ノボラックフェノール樹脂50部、実施例1で使用した光酸発生剤10部を配合して固形分9%の感光液を得た。

（ノボラックフェノール樹脂の製造）o-クレゾール1490部、30%フォルマリン1145部、脱イオン水130部及び苔酸6.5部をフラスコに入れ60分加熱還流させた。次いで15%塩酸を13.5部を加え40分加熱還流させた後、400部の約15°Cの脱イオン水を加え内容物を約75°Cに保ち樹脂を沈殿させた。ついで35%水酸化ナトリウム溶液を加え中和後水層を除去し、400部の脱イオン水を加え75°Cで樹脂を洗浄した後水層を除去し、更に同様な洗浄操作を2度繰り返した後、減圧下に約120°Cで乾燥して分子量600のノボラックフェノール樹脂を得た。上記で得られた感光液を使用して、実施例1と同様に感光層を形成し、溶剤を蒸発させた後、基板にポジ型パターンマスクを介してアルゴンレーザーを、上記の感光層に光照射し、120°Cで10分間加熱した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を用いて現像した。可視光線照射量に対する現像後の膜の残存を調べた結果、コントラストに優れた被膜を形成し、未露光部分の膜の減少、膨潤は全く見られなかつた。キセノンランプ（紫外線波長領域をカットした光線）及びYAGレーザーの第2高調波（532 nm）の照射によってもアルゴンレーザーの場合と同様の良好な結果を得た。

【0139】実施例72

テトラヒドロフラン1000部にポリ(テトラヒドロビラニルエーテルスチレン)(分子量1000)50部、実施例25のノボラックフェノール樹脂50部、実施例1で使用した光酸発生剤10部を配合して固形分9%の感光液を得た。この感光液を使用して、実施例1と同様に感光層を形成し、溶剤を蒸発させた後、基板にポジ型パターンマスクを介してアルゴンレーザーを、上記の感光層に光照射し、120°Cで10分間加熱した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を用いて現像した。可視光線照射量に対する現像後の膜の残存を調べた結果、コントラストに優れた被膜を形成し、未露光部分の膜の減少、膨潤は全く見られなかつた。キセノンランプ(紫外線波長領域をカットした光線)及びYAGレーザーの第2高調波(532nm)の照射によってもアルゴンレーザーの場合と同様の良好な結果を得た。

【0140】実施例73

実施例1の感光液を暗室内で銅メッキしたガラス繊維強化エポキシ基板にバーコーターで乾燥膜厚が5μmとなるように塗装し、120°Cで8分間乾燥させてレジスト被膜を有する基板を作成した。次いで、上記で得られたレジスト被膜を有する基板の表面を図1のナトリウムランプで照度強度が40ルックスになるように24時間照射した。次いで、暗室内でこのものを80°Cで10分間加熱した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として30°Cで1分間浸漬した結果、レジスト被膜は炭酸ナトリウム水溶液に完全に溶解せずナトリウムランプの照射による悪影響はなく良好であった。また、上記のレジスト被膜を有する基板にアルゴンレーザーを照射したところ、速やかに樹脂が硬化することが確認された。キセノンランプ(紫外線波長領域をカット)及びYAGレーザーの第二高調波(532nm)の照射によってもアルゴンレーザーの場合と同様の良好な結果を得た。上記感光液を透明なポリエチレンテレフタレートシートに膜厚が5μmになるようにバーコーターで塗装し、60°Cで10分間乾燥させた被膜の吸光度を測定した。その結果、図1の安全光の最大波長の±30nm以上の範囲である550~630nmにおいて、該未感光被膜の吸光度は0.5以下であり、安全光は感光液に対して悪影響を及ぼさないこと及びこの安全光が図3の比視感度曲線から明るい光であることが確認できる。

【0141】実施例74~90

実施例1において光酸発生剤として表-1の1-1~1-17を使用した以外は実施例1と同様の組成の感光液を得た。この感光液を暗室内で銅メッキしたガラス繊維強化エポキシ基板にバーコーターで乾燥膜厚が5μmとなるように塗装し、120°Cで8分間乾燥させてレジスト被膜を有する基板を作成した。次いで、上記で得られたレジスト被膜(乾燥膜厚5μm)を有する基板の表面を図1のナトリウムランプで照度強度が40ルックスになるように24時間照射した。次いで、暗室内でこのものを

のを80°Cで10分間加熱した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として30°Cで1分間浸漬した結果、レジスト被膜は炭酸ナトリウム水溶液に溶解せずナトリウムランプの照射による悪影響はなく良好であった。

【0142】実施例91

実施例67の感光液を暗室内で銅メッキしたガラス繊維強化エポキシ基板にバーコーターで乾燥膜厚が5μmとなるように塗装し、120°Cで8分間乾燥させてレジスト被膜を有する基板を作成した。次いで、上記で得られたレジスト被膜(乾燥膜厚5μm)を有する基板の表面を図1のナトリウムランプで照度強度が40ルックスになるように24時間照射した。次いで、暗室内でこのものを80°Cで10分間加熱した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として30°Cで1分間浸漬した結果、レジスト被膜は炭酸ナトリウム水溶液に溶解せずナトリウムランプの照射による悪影響はなく良好であった。

【0143】実施例92

実施例68の感光液を暗室内で銅メッキしたガラス繊維強化エポキシ基板にバーコーターで乾燥膜厚が5μmとなるように塗装し120°Cで8分間乾燥させてレジスト被膜を有する基板を作成した。次いで、上記で得られたレジスト被膜(乾燥膜厚5μm)を有する基板の表面を図1のナトリウムランプで照度強度が40ルックスになるように24時間照射した。次いで、暗室内でこのものを80°Cで10分間加熱した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として30°Cで1分間浸漬した結果、レジスト被膜は炭酸ナトリウム水溶液に溶解せずナトリウムランプの照射による悪影響はなく良好であった。

【0144】実施例93

実施例1で得られた感光液100部(固形分)にカルボキシル基に対してトリエチルアミン0.8当量を混合攪拌した後、脱イオン水中に分散して水分散樹脂溶液(固形分15%)を得た。得られた水分散樹脂溶液を電着塗装浴として、積層銅板を陽極とし、乾燥膜厚が5μmとなるようにアニオニ電着塗装を行った後、水洗し、120°Cで8分間加熱してレジスト被膜を有する基板を作成した。次いで、上記で得られたレジスト被膜(乾燥膜厚5μm)を有する基板の表面を図1のナトリウムランプで照度強度が40ルックスになるように24時間照射した。次いで、暗室内でこのものを80°Cで10分間加熱した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として30°Cで1分間浸漬した結果、レジスト被膜は炭酸ナトリウム水溶液に溶解せずナトリウムランプの照射による悪影響はなく良好であった。

【0145】実施例94

実施例69で得られた感光液100部(固形分)にアミノ基に対して酢酸0.8当量を混合攪拌した後、脱イオン水中に分散して水分散樹脂溶液(固形分15%)を得た。得られた水分散樹脂溶液を電着塗装浴として、積層銅板を陰極とし、乾燥膜厚が5μmとなるようにカチオ

ン電着塗装を行った後、水洗し、120°Cで8分間加熱してレジスト被膜を有する基板を作成した。次いで、上記で得られたレジスト被膜（乾燥膜厚5μm）を有する基板の表面を図1のナトリウムランプで照度強度が40ルックスになるように24時間照射した。次いで、暗室内でこのものを80°Cで10分間加熱した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として30°Cで1分間浸漬した結果、レジスト被膜は炭酸ナトリウム水溶液に溶解せずナトリウムランプの照射による悪影響はなく良好であった。

【0146】実施例9.5

実施例7.0で得られた感光液を使用して乾燥膜厚が5μmとなるように塗装を行った後、120°Cで8分間加熱してレジスト被膜を有する基板を作成した。次いで、上記で得られたレジスト被膜（乾燥膜厚5μm）を有する基板の表面を図1のナトリウムランプで照度強度が40ルックスになるように24時間照射した。次いで、暗室内でこのものを80°Cで10分間加熱した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として30°Cで1分間浸漬した結果、レジスト被膜は炭酸ナトリウム水溶液に溶解せずナトリウムランプの照射による悪影響はなく良好であった。

【0147】実施例9.6

実施例7.1の感光液を使用して、実施例1と同様に感光層を形成し、溶剤を蒸発させた後、乾燥膜厚が5μmとなるように塗装を行った後、水洗し、120°Cで8分間加熱してレジスト被膜を有する基板を作成した。次いで、上記で得られたレジスト被膜（乾燥膜厚5μm）を有する基板の表面を図1のナトリウムランプで照度強度が40ルックスになるように24時間照射した。次いで、暗室内でこのものを80°Cで10分間加熱した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として30°Cで1分間浸漬した結果、レジスト被膜は炭酸ナトリウム水溶液に溶解せずナトリウムランプの照射による悪影響はなく良好であった。

【0148】比較例1

実施例1において、光酸発生剤としてNAI-105（みどり化学株式会社製、商品名、イミノスルホネート系化合物）10部を使用した以外は実施例1と同様にし

て感光液を調整した。これを用いて、実施例1と同様に感光層を形成し、120°Cで8分間加熱し、得られた基板にポジ型パターンマスクを介してアルゴンレーザーを、上記の感光層に光照射し、120°Cで10分間加熱した後、1%炭酸ナトリウム水溶液を用いて現像した。可視光線照射量に対する現像後の膜の残存を調べた結果、被膜が溶解せず、良好な結果を得られなかった。キセノンランプ（紫外線波長領域をカットした光線）及びYAGレーザーの第2高調波（532nm）の照射によってもアルゴンレーザーの場合と同様に良好な結果を得られなかった。

【0149】比較例2

実施例1において、ナトリウムランプに変えて蛍光灯を使用した以外は実施例1と同様にして試験を行った。その結果、レジスト被膜は炭酸ナトリウム水溶液に溶解し、良好な結果を得られなかった。

【0150】なお、比較例で使用した蛍光灯の分光分布を図4に示す。

【0151】

【発明の効果】本発明の化合物を含有する光酸発生剤ならびに可視光感性樹脂組成物は、樹脂との相溶性、塗布溶液への溶解性も高く汎用性の高い感光性樹脂組成物であり、レジスト材料、とりわけ488nmおよび514.5nmに安定な発振線を持つアルゴンレーザーや第二高調波として532nmに輝線を持つYAGレーザー等の汎用可視レーザーによる直接描画、記録方式によるレジスト材料の用途において、高感度、高解像度の特性を示し、かつ感光層の経時保存安定性にも優れている。さらに、安全光の照射環境条件下で塗装、印刷等の作業も可能なため、安全作業性、作業効率、製品の品質安定性等にも優れている。

【図面の簡単な説明】

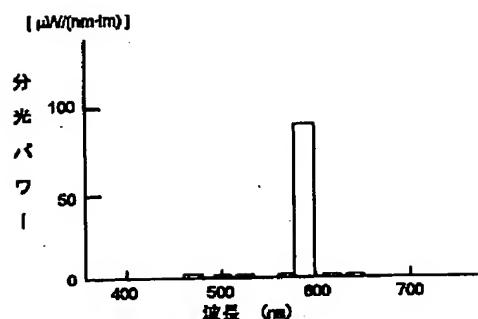
【図1】本発明で使用することができる安全光のナトリウムを主成分とする放電ランプの分光分布の一例

【図2】ナトリウム放電ランプにフィルターを施した分光分布

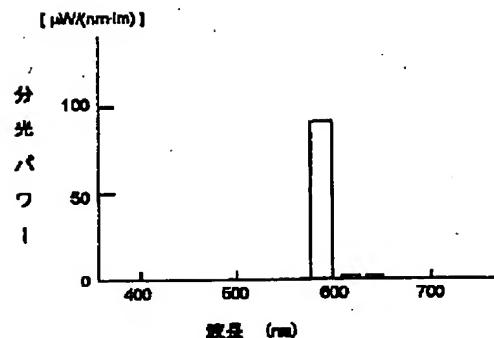
【図3】比視感度曲線

【図4】蛍光灯の分光分布

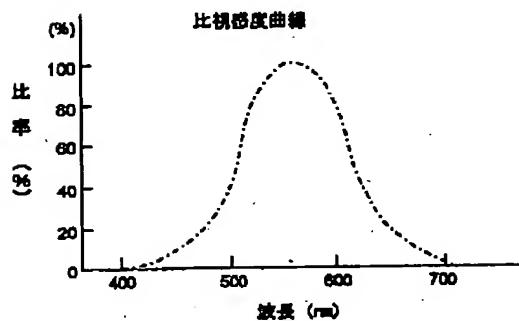
【図1】



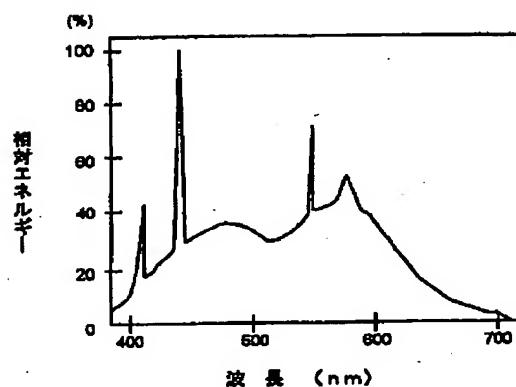
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 井上 忍
千葉県袖ヶ浦市長浦580番32 三井化学株
式会社内

(72)発明者 小木曾 章
千葉県袖ヶ浦市長浦580番32 三井化学株
式会社内

(72)発明者 三沢 伝美
千葉県袖ヶ浦市長浦580番32 三井化学株
式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA01 AB03 AB15 AB16 AC01
AC08 AD01 AD03 BE00 BG00
CC20 FA03 FA12 FA17
4H048 AA03 AB81 AB92 VA32 VA77
VB10
4J002 AA001 BC011 BC021 BC051
BC121 EY016 FD206 GP03